

Water-dispersible powder, useful for the production of conductive coatings, comprises polymer particles with repeating thiophene units and at least one other polyanionic polymer

Publication number: DE10058118

Publication date: 2002-05-29

Inventor: KIRCHMEYER STEPHAN (DE); GEHRMANN
DIETRICH (DE); WESLING BERHARD (DE)

Applicant: BAYER AG (DE)

Classification:

- International: C08G61/12; C08L65/00; C09D5/24; H01B1/12;
C08G61/00; C08L65/00; C09D5/24; H01B1/12; (IPC1-
7): H05K3/42; C08J3/16; C08G63/688; C08G63/78;
H01G9/04

- European: C08G61/12D1F; C08L65/00; C09D5/24; H01B1/12H4

Application number: DE20001058118 20001122

Priority number(s): DE20001058118 20001122

Report a data error here

Abstract of DE10058118

A water-dispersible powder (I) comprises polymer particles (T) with repeating thiophene units and at least one other polyanionic polymer (P). An Independent claim is included for the production of the powder (P) by reaction of a dispersion or solution containing the polymer (T) and the polymer (P) with an organic precipitating agent in which the polymer (T) is insoluble, followed by separation and drying of the polymer.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

Water-dispersible powder, useful for the production of conductive coatings, comprises polymer particles with repeating thiophene units and at least one other polyanionic polymer

Publication number: DE10058118

Publication date: 2002-05-29

Inventor: KIRCHMEYER STEPHAN (DE); GEHRMANN
DIETRICH (DE); WESLING BERHARD (DE)

Applicant: BAYER AG (DE)

Classification:

- international: *C08G61/12; C08L65/00; C09D5/24; H01B1/12;
C08G61/00; C08L65/00; C09D5/24; H01B1/12; (IPC1-
7): H05K3/42; C08J3/16; C08G63/688; C08G63/78;
H01G9/04*

- European: C08G61/12D1F; C08L65/00; C09D5/24; H01B1/12H4

Application number: DE20001058118 20001122

Priority number(s): DE20001058118 20001122

Report a data error here

Abstract of DE10058118

A water-dispersible powder (I) comprises polymer particles (T) with repeating thiophene units and at least one other polyanionic polymer (P). An Independent claim is included for the production of the powder (P) by reaction of a dispersion or solution containing the polymer (T) and the polymer (P) with an organic precipitating agent in which the polymer (T) is insoluble, followed by separation and drying of the polymer.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide



Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

The invention relates to redispergierbare polymer powders, their production and use.

Organic ones, conductive polymers found more and more spread in the technology. Operational areas are z. B. the plated-through hole of circuit boards (EP-A-553 671), anti statics equipment of photographic films (EP-A-440 657) or as electrode in solid electrical condensers (EP-A-340 512). Poly-3,4-alkylendioxythiophene obtained, which is characterised by high stability and electrical conductivity, has particular importance.

In EP-A-440 657 water-soluble become and/or. water-dispersible Polyalkylendioxythiophene described. These become direct synthesized in presence of polyanions in aqueous phase. The aqueous preparations become more conductive the production and/or. antistatic coatings used.

For many applications however a need at Polyalkylendioxythiophenen exists, in the form of anhydrous and/or. water-poor solutions, dispersions, powders or pastes processed to become to be able, z. B. to the shortening of the drying times of the coatings or to the improvement of the wetting behavior.

Now a redispergierbares powder was found, to contained essentially polymer particle with repeating Thiopheneinheiten and at least at least or several sulfonic acid groups a contained polymeric compound.

In a preferable embodiment the powder characterised in that is the polymer particles with repeating Thiopheneinheiten obtained becomes by polymerization of Thiophenen of the general formula

EMI2.1

in that

R< 1> for a if necessary substituted alkyl radical with 1 to 10 carbon atoms, in particular - CH₂-CH₂ and R and R< 2> same or various for hydrogen, a linear or branched alkyl radical with 1 to 20 carbon atoms, OH, O-CH₂ CH₂-CH₂-SO₃H or O-alkyl with 1-18 C-atoms stand.

Particularly preferred is Ethylendioxythiophen.

In an other preferable embodiment the powder characterised in that is the sulfonic acid contained compound polystyrene-sulfone-acidic is.

A preferred process for manufacturing redispergierbaren powders is characterized thereby that, one a dispersion or a solution of contained polymers with repeating Thiopheneinheiten and at least or several sulfonic acid groups contained polymeric compounds freeze dried.

An other preferable embodiment froze characterised in that one the dispersion or solution into a drop form transferred, and then freeze dried becomes.

▲ top

An other preferable embodiment is characterised in that the solution or dispersion by a nozzle atomized becomes.

An other preferable embodiment is characterised in that the solution or dispersion is geprüllt.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung oder Dispersion eingefroren, mechanisch zerteilt und dann gefriergetrocknet wird.

In one preferable embodiment particularly become the dispersions or solutions prepared in accordance with European patent specification EP-B-0 440,957, side 3, line 15 to side 4, line 16 by oxidative polymerization of Thiophenen also for the oxidative polymerization of pyrrole conventional oxidizing agents and/or oxygen or air in presence of the polystyrene-sulfone-acidic, preferred in aqueous Mediums, with temperatures from 0 to 100 DEG C. By the oxidative polymerization the obtained Polythiophene positive charges.

The polymerization those become Thiophene, polystyrene-sulfone-acidic and oxidizing agent in an organic solvent or - preferably - in waters dissolved and the solution so long with the intended polymerization temperature agitated, until the polymerization is completed.

With use of air or oxygen as oxidizing agents containing solution becomes air or oxygen introduced in the Thiophen, polystyrene-sulfone-acidic and if necessary catalytic amounts at metal salts until the polymerization is completed.

In dependence of beginning-large, polymerization temperature and oxidizing agent the polymerization time between few minutes up to several hours can amount to. Generally the time lies between 30 minutes and 10 hours. The stability of the dispersions can be improved through during or after the polymerization caused Dispergatoren such as Dodecylsulfonat.

As oxidizing agents for the oxidative polymerization of pyrrole suitable oxidizing agents used can become; these are

for example in J. To. Chem. one. Soc. 85, 454 (1963) described. Preferred ones are from practical reasons inexpensive and light manageable oxidizing agents, z. B. Iron iii-salts such as FeCl_3 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ in addition it was found to 3 and the iron iii-salts organic acidic ones and organic residues of exhibiting inorganic acidic ones, furthermore H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, alkali and ammonium persulfates, alkali perborate, potassium permanganate and copper salts, like Kupfertetrafluoroborat, that air and oxygen, if necessary in presence catalytic amounts metal ions, like iron, cobalt, nickel, molybdenum and vanadium ions, with advantage as oxidizing agents to be used to be able.

The use of the persulfates and the iron iii-salts organic acidic ones and organic residues the exhibiting inorganic acidic ones has the large application technology advantage that they do not work corrosive.

As iron III Saize organic residues of exhibiting inorganic acidic ones are for example the iron iii-salts of the sulfur acidic half esters of C1-C20 alkanols, z. B. the protecting ii-salt of the Laurylsulfates mentioned.

As iron iii-salts organic acidic one is for example mentioned; the protecting ii of salts of C1-C20-Alkylsulfonsäuren, like that methane-- and the Dodecansulfonsäure; aliphatic C1-C20-Carbonsäuren like the 2 - Ethylhexylcarbonsäure; aliphatic Perfluorcarbonsäuren, like the trifluoroacetic acid and the Perfluoroctansäure; aliphatic dicarboxylic acids, like the oxalic acid and particularly of aromatic, if necessary sulfonic acids like the benzenesulfonic acid, p toluenesulfonic acid and the dodecylbenzenesulfonic acid, substituted by C1-C20 alkyl groups.

Also mixtures of these aforementioned protecting ii-salts organic acidic one used can become.

For the oxidative polymerization that Thiophene become theoretical for each mole Thiophen of 2.25 equivalents oxidizing agent required (see z. B. J. Polym. Sports club Part A polymer Chemistry of volume. 26, S. 1287 (1988)).

Practical one becomes the oxidizing agent however in a certain excess, z. B. an excess of 0,1 to 2 equivalents for each mobilization Thiophen applied.

With the oxidative polymerization those becomes polystyrene-sulfone-acidic in such an amount used that to 1 mole acid groups of the polystyrene-sulfone-acidic is allotted to Thiophen 0.25 to 10, which can be used according to invention, preferably 0.8 to 8.

For the oxidative polymerization those become Thiophene and the polystyrene-sulfone-acidic in such an amount solvent dissolved, so that stable Polythiophen dispersions become obtained, their solid content between 0,5 and 55 Gew. - %, preferably 5 to 30 Gew. - amounts to %.

The one or several sulfonic acid groups contained polymeric compound is an polystyrene-sulfone-acidic or a salt of it with a molecular weight of preferably 1000 to 2,000,000, particularly preferred 2000 to 500,000, the polystyrene-sulfone-acidic is producible preferably in the commerce available or after prior art processes (see Houben Weyl, methods of the organic chemistry, Bd. E of 20 macromolecular fabrics, part 2, (1987), S. 1141ff).

The powders according to invention can if necessary in a solution and/or. Dispersing medium again dispersed or dissolved, for example in waters.

After the Redispergierung present preparing immediate can for the anti statics equipment of the plastic mouldings used, D. h. more immediate on these mouldings after prior art process, z. B. by watering places, spraying, gravure doctor blades, capers etc. applied become. After the removal of the solvent, z. B. the water, is present the immediate antistatic layer independent formed of the Polythiophen on the treated moulding of the air humidity.

The powders can be converted further to pastes, which become for example applied on surfaces the achievement antistatic equipment.

The freezing drying process of the dispersions or solutions can become after general prior art processes made, in particular in accordance with "drying technology", second tape, Springer publishing house, Berlin Heidelberg New York London Tokyo 1978, S. 523-525: Freezing drying tunnel, floor spring flooring dryer or in "drying technology", third tape, Springer publishing house, Berlin Heidelberg New York London Tokyo 1989: S. 189-190: Kratzkühler, freezing volume, Tellertrockner or in "Handbook OF Industrial Drying", second edition revised and extended, volume. 1. OD. By Arun S. Mujumdar, Marcel Dekker, Inc. New York, Basel, Hong Kong, 1995, S. 323-326, tunnel Freeze Dryers, Vacuum spray freeze more dryer, described is.

In einer Ausführungsform wird das Bulk-Gefrier Trocknungsverfahren verwendet, indem man Lösung in Vials abfüllt und in dieser Form auf einer gekühlten Platte einfriert und anschliessend im Vakuum trocknet. The frozen solvent (here waters) becomes by sublimation direct from the frozen state into the vapor phase transferred and the solution in this way by the water freed. The sublimation preferably takes place at product temperatures between -5 DEG C and -50 DEG C.

In an other preferable embodiment the spraying freezing drying procedure becomes used, by by Zertropfen of the solution in liquid nitrogen or in evaporating nitrogen shock-frozen micro granulates generated and this granulates on an heated plate in the vacuum freeze dried. From the very rapid freezing of the drops another ice crystal structure than with results the Bulkverfahren (slow freezing). The crystal structure of the frozen product the affected drying behavior and frequent also the product properties.

In an other preferable embodiment the solution or dispersion becomes applied, for example by the fact on a cooled roller, that the roller into the solution and/or. Dispersion dives in. The solution and/or. Dispersion freezes partially at the roller and becomes during the rotation of the roller of the roller in the form of so called flakes remote. These flakes become with a suitable delivery medium, for example a conveyor belt, introduced in frozen state into a freezing drying area. In these the adherent solvent becomes and/or in a preferable embodiment in a first zone. Dispersing medium (generally water) by sublimation remote, in a subsequent zone can adsorptive bonded dispersion and/or. Solvents by increase in temperature remote become. The driven off solution and/or. Dispersing agent is appropriately frozen out in a particular zone, which lies between freezing drying area and the pump, those in the freezing drying area the necessary vacuum generated.

In the first zone in the freezing drying area an air pressure is appropriately < 0.1 mbar of adjusted, whereby in a preferable embodiment the temperature is deeper as -10 DEG C. In the Nachrocknungsabschnitt the same or a smaller pressure can become adjusted, while the temperature can be if necessary higher and amount to in a preferable embodiment to 20 DEG C can.

Examples

In accordance with example 2 the EP-B-0 440,957 becomes a dispersion with repeating Thiopheneinheiten prepared and in accordance with the appended examples freeze dried.

Example 1

After the Bulk Gefrier Trocknungsverfahren the dispersion in glass flask filled and on a cooled steel plate with -50 DEG C frozen with a cooling rate of 1 DEG C/min. The main drying process made with a pressure of $0,05$ mbar and a temperature of -20 DEG C, the Nachrocknung with $0,03$ mbar and $+10$ DEG C.

One receives a bulky powder, which is redispergierbar in waters.

Example 2

The dispersion is introduced in drops in liquid nitrogen. The schockgeforenen granulates are registered on dished plates into a freeze-drier. The drying process made the bottom same conditions as in example 1. Again a redispergierbares powder becomes obtained.



Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

1. Redispergierbares powder contained essentially polymer particle with repeating Thiopheneinheiten and at least at least or several sulfonic acid groups a contained polymeric compound.

2. Powders according to claim 1, characterised in that the polymer particles with repeating Thiopheneinheiten obtained become by polymerization of Thiophenen of the general formula

EMI9.1

in that

R< 1> for a if necessary substituted alkyl radical with 1 to 10 carbon atoms and

R and R< 2> same or various for hydrogen, a linear or branched alkyl radical with 1 to 20 carbon atoms, OH, O-CH₂-CH₂-SO₃H or O-alkyl with 1-18 C-atoms stand.

3. Powder after at least one of the preceding claims, characterised in that the sulfonic acid contained compound polystyrene-sulfone-acidic is.

4. Method for manufacturing redispergierbaren powders according to claim 1, characterised in that one a dispersion or a solution of contained polymers with repeating Thiopheneinheiten and at least or several sulfonic acid groups contained polymeric compounds freeze dried.

5. Process according to claim 4, characterised in that the dispersion or solution into a drop form transfered, frozen and then freeze dried becomes.

6. Process according to claim 4, characterised in that the solution or dispersion by a nozzle atomized becomes.

7. Process according to claim 4, characterised in that the solution or dispersion is geprillt.

8. Process according to claim 4, characterised in that the solution or dispersion frozen, mechanical divided and then freeze dried becomes.

9. Process according to claim 8, characterised in that the solution or dispersion on a cooled roller (shed roller) applied becomes.

10. Use of the powders according to claim 1 to the production of conductive coatings.

11. Use of the powders according to claim 1 to the production conductive moulding compositions.

12. Use of the powders according to claim 11 by Eincompoundieren of the powders in moulding compositions, preferably from polycarbonate, polyamide, polyurethane, polyacrylonitrile or polyalkyls.



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

①2 **Offenlegungsschrift**
①0 **DE 100 58 118 A 1**

⑤1 Int. Cl. 7:
C 08 J 3/16
C 08 G 63/688
C 08 G 63/78
H 01 G 9/04
// H05K 3/42

②1 Aktenzeichen: 100 58 118.8
②2 Anmeldetag: 22. 11. 2000
④3 Offenlegungstag: 29. 5. 2002

DE 100 58 118 A 1

⑦1 Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦2 Erfinder:
Kirchmeyer, Stephan, Dipl.-Chem. Dr., 51375
Leverkusen, DE; Gehrmann, Dietrich, Dipl.-Chem.
Dr., 51381 Leverkusen, DE; Weßling, Bernhard,
Dipl.-Chem. Dr., 22941 Bargteheide, DE

⑤9 Entgegenhaltungen:
DE 42 35 151 A1
EP 04 40 957 A2
Chem. Mater. (1999), 11(2), S. 262-268;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Redispergierbare Polymerpulver

⑤7 Die Erfindung betrifft redispergierbare Polymerpulver,
ihre Herstellung und Verwendung durch Eincompoundie-
ren der Pulver in Formmassen, vorzugsweise aus Polycar-
bonat, Polyamid, Polyurethan, Polyacrylnitril oder einem
Polyalkylen.

DE 100 58 118 A 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft redispergierbare Polymerpulver, ihre Herstellung und Verwendung.

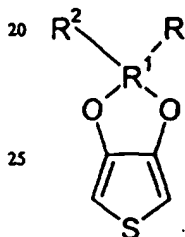
[0002] Organische, leitfähige Polymere haben in der Technik mehr und mehr Verbreitung gefunden. Einsatzgebiete sind z. B. die Durchkontaktierung von Leiterplatten (EP-A-553 671), Antistatikausrüstung fotografischer Filme (EP-A-440 657) oder als Elektrode in Feststoffelektrokondensatoren (EP-A-340 512). Besondere Bedeutung haben Poly-3,4-alkylendioxythiophene erlangt, die sich durch hohe Stabilität und elektrische Leitfähigkeit auszeichnen.

[0003] In EP-A-440 657 werden wasserlösliche bzw. wasserdispergierbare Polyalkylendioxythiophene beschrieben. Diese werden direkt in Gegenwart von Polyanionen in wässriger Phase synthetisiert. Die wässrigen Zubereitungen werden zur Herstellung leitfähiger bzw. antistatischer Beschichtungen eingesetzt.

[0004] Für viele Anwendungen besteht aber ein Bedarf an Polyalkylendioxythiophenen, die in Form von wasserfreien bzw. wasserarmen Lösungen, Dispersionen, Pulvern oder Pasten verarbeitet werden können, z. B. zur Verkürzung der Trockenzeiten der Beschichtungen oder zur Verbesserung des Benetzungsverhaltens.

[0005] Es wurde nun ein redispergierbares Pulver gefunden, enthaltend im Wesentlichen Polymerteilchen mit wiederkehrenden Thiopheneinheiten und mindestens einer mindestens eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen enthaltende polymeren Verbindung.

[0006] In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Pulver dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerteilchen mit wiederkehrenden Thiopheneinheiten erhalten werden durch Polymerisation von Thiophenen der allgemeinen Formel



in der

R^1 für einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere $-CH_2-CH_2-$ und R und R^2 gleich oder verschieden für Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, OH, $O-CH_2-CH_2-CH_2-SO_3H$ oder O-Alkyl mit 1-18 C-Atomen stehen.

[0007] Besonders bevorzugt ist Ethylendioxythiophen.

[0008] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Pulver dadurch gekennzeichnet, dass die Sulfonsäure enthaltende Verbindung Polystyrolsulfonsäure ist.

[0009] Ein bevorzugte Verfahren zum Herstellen von redispergierbaren Pulvern ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Dispersion oder Lösung enthaltend Polymere mit wiederkehrenden Thiopheneinheiten und mindestens eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen enthaltende polymere Verbindungen gefriergetrocknet.

[0010] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, dass man die Dispersion oder Lösung in eine Tropfenform überführt, eingefroren und dann gefriergetrocknet wird.

[0011] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung oder Dispersion durch eine Düse zerstäubt wird.

[0012] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung oder Dispersion gepulvert wird.

[0013] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung oder Dispersion eingefroren, mechanisch zerteilt und dann gefriergetrocknet wird.

[0014] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden die Dispersionen oder Lösungen hergestellt gemäß europäischer Patentschrift EP-B-0 440 957, Seite 3, Zeile 15 bis Seite 4, Zeile 16 durch oxidative Polymerisation von Thiophenen mit für die oxidative Polymerisation von Pyrrol üblichen Oxidationsmitteln und/oder Sauerstoff oder Luft in Gegenwart der Polystyrolsulfonsäure, bevorzugt in wässrigem Medium, bei Temperaturen von 0 bis 100°C. Durch die oxidative Polymerisation erhalten die Polythiophene positive Ladungen.

[0015] Zur Polymerisation werden die Thiophene, Polystyrolsulfonsäure und Oxidationsmittel in einem organischen Lösungsmittel oder – vorzugsweise – in Wasser gelöst und die Lösung solange bei der vorgesehenen Polymerisationstemperatur gerührt, bis die Polymerisation abgeschlossen ist.

[0016] Bei Verwendung von Luft oder Sauerstoff als Oxidationsmittel wird in die Thiophen, Polystyrolsulfonsäure und gegebenenfalls katalytische Mengen an Metallsalzen enthaltende Lösung solange Luft oder Sauerstoff eingeleitet, bis die Polymerisation abgeschlossen ist.

[0017] In Abhängigkeit von Ansatzgröße, Polymerisationstemperatur und Oxidationsmittel kann die Polymerisationszeit zwischen wenigen Minuten bis zu mehreren Stunden betragen. Im allgemeinen liegt die Zeit zwischen 30 Minuten und 10 Stunden. Die Stabilität der Dispersionen lässt sich durch während oder nach der Polymerisation zugefügte Dispergatoren wie Dodecylsulfonat verbessern.

[0018] Als Oxidationsmittel können die für die oxidative Polymerisation von Pyrrol geeigneten Oxidationsmittel verwendet werden; diese sind beispielsweise in J. Am. Chem. Soc. 85, 454 (1963) beschrieben. Bevorzugt sind aus praktischen Gründen preiswerte und leicht handhabbare Oxidationsmittel, z. B. Eisen-III-Salze wie $FeCl_3$, $Fe(ClO_4)_3$ und die Eisen-III-Salze organischer Säuren und organische Reste aufweisender anorganischer Säuren, ferner H_2O_2 , $K_2Cr_2O_7$, Alkali- und Ammoniumpersulfate, Alkaliperborate, Kaliumpermanganat und Kupfersalze, wie Kupfertetrafluoroborat. Außerdem wurde gefunden, dass sich Luft und Sauerstoff, gegebenenfalls in Gegenwart katalytischer Mengen Metallionen,

- wie Eisen-, Cobalt-, Nickel-, Molybdän- und Vanadiumionen, mit Vorteil als Oxidationsmittel verwenden lassen.
- [0019] Die Verwendung der Persulfate und der Eisen-III-Salze organischer Säuren und der organische Reste aufweisenden anorganischen Säuren hat den großen anwendungstechnischen Vorteil, dass sie nicht korrosiv wirken.
- [0020] Als Eisen-III-Salze organische Reste aufweisender anorganischer Säuren seien beispielsweise die Eisen-III-Salze der Schwefelsäurehalbester von C₁-C₂₀-Alkanolen, z. B. das Fe-III-Salz des Laurylsulfates genannt. 5
- [0021] Als Eisen-III-Salze organischer Säuren seien beispielsweise genannt; die Fe-III-Salze von C₁-C₂₀-Alkylsulfonsäuren, wie der Methan- und der Dodecansulfonsäure; aliphatischen C₁-C₂₀-Carbonsäuren wie der 2-Ethylhexylcarbon-säure; aliphatischen Perfluorcarbonsäuren, wie der Trifluoressigsäure und der Perfluorooctansäure; aliphatischen Dicarbonsäuren, wie der Oxalsäure und vor allem von aromatischen, gegebenenfalls durch C₁-C₂₀-Alkylgruppen substituier-ten Sulfonsäuren wie der Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure und der Dodecylbenzolsulfonsäure. 10
- [0022] Es können auch Gemische dieser vorgenannten Fe-III-Salze organischer Säuren eingesetzt werden.
- [0023] Für die oxidative Polymerisation der Thiophene werden theoretisch je Mol Thiophen 2,25 Äquivalente Oxida-tionsmittel benötigt (siehe z. B. J. Polym. Sc. Part A Polymer Chemistry Vol. 26, S. 1287 (1988)).
- [0024] Praktisch wird das Oxidationsmittel jedoch in einem gewissen Überschuss, z. B. einem Überschuss von 0,1 bis 2 Äquivalenten je Mol Thiophen angewendet. 15
- [0025] Bei der oxidativen Polymerisation wird die erfindungsgemäß zu verwendende Polystyrolsulfonsäure in einer solchen Menge eingesetzt, dass auf 1 Mol Thiophen 0,25 bis 10, vorzugsweise 0,8 bis 8, Säuregruppen der Polystyrol-sulfonsäure entfallen.
- [0026] Für die oxidative Polymerisation werden die Thiophene und die Polystyrolsulfonsäure in einer solchen Menge Lösungsmittel gelöst, so dass stabile Polythiophen-Dispersionen erhalten werden, deren Feststoffgehalt zwischen 0,5 und 55 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, beträgt. 20
- [0027] Die eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen enthaltende polymere Verbindung ist vorzugsweise eine Polystyrol-sulfonsäure oder ein Salz davon mit einem Molekulargewicht von vorzugsweise 1000 bis 2 000 000, besonders bevor-zugt 2000 bis 500 000, die Polystyrolsulfonsäure ist im Handel erhältlich oder nach bekannten Verfahren herstellbar (siehe Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. E 20 Makromolekulare Stoffe, Teil 2, (1987), S. 1141ff). 25
- [0028] Die erfindungsgemäßen Pulver können bei Bedarf in einem Lösungs- bzw. Dispergiermedium wieder disper-giert oder gelöst, beispielsweise in Wasser.
- [0029] Die nach der Redispergierung vorliegenden Zubereitungen können unmittelbar zur Antistatikausrüstung der Kunststoff-Formteile verwendet, d. h. unmittelbar auf diese Formteile nach bekannten Verfahren, z. B. durch Tränken, Besprühen, Tiefdruck Rakeln, Streichen usw. aufgebracht werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels, z. B. des Wassers, liegt unmittelbar die von dem Polythiophen auf dem behandelten Formteil gebildete, von der Luftfeuchtigkeit unabhängige antistatische Schicht vor. 30
- [0030] Die Pulver lassen sich weiterhin zu Pasten verarbeiten, die beispielsweise auf Oberflächen zur Erzielung anti-statistischer Ausrüstungen aufgetragen werden.
- [0031] Die Gefriertrocknung der Dispersionen oder Lösungen kann nach allgemein bekannten Verfahren vorgenom-men werden, insbesondere gemäß "Trocknungstechnik", Zweiter Band, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York London Tokyo 1978, S. 523-525: Gefriertrocknungstunnel, Etagschwingbodentrockner oder in "Trocknungstechnik", Dritter Band, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York London Tokyo 1989: S. 189-190: Kratzkühler, Einfrierband, Teller-trockner oder in "Handbook of Industrial Drying", second edition revised and extended, Vol. 1. Ed. By Arun S. Mu-jumdar, Marcel Dekker, Inc. New York, Basel, Hong Kong, 1995, S. 323-326, Tunnel Freeze Dryers, Vacuum-spray freeze dryer, beschrieben sind. 35
- [0032] In einer Ausführungsform wird das Bulk-Gefriertrocknungsverfahren verwendet, indem man Lösung in Vials abfüllt und in dieser Form auf einer gekühlten Platte einfriert und anschließend im Vakuum trocknet. Dabei wird das ge-frorene Lösungsmittel (hier Wasser) durch Sublimation direkt aus dem gefrorenen Zustand in die Dampfphase überführt und die Lösung auf diese Weise vom Wasser befreit. Die Sublimation findet vorzugsweise bei Produkttemperaturen zwi-schen -5°C und -50°C statt. 40
- [0033] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das Sprühgefriertrocknungsverfahren verwendet, indem durch Zertropfen der Lösung in Flüssigstickstoff oder in verdampfenden Stickstoff ein schockgefrorenes Mikrogranulat erzeugt und dieses Granulat auf einer beheizten Platte im Vakuum gefriergetrocknet. Durch das sehr schnelle Einfrieren der Tropfen entsteht eine andere Eiskristallstruktur als beim Bulkverfahren (langsames Einfrieren). Die Kristallstruktur des gefrorenen Produkts beeinflusst das Trocknungsverhalten und häufig auch die Produkteigenschaften. 50
- [0034] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Lösung oder Dispersion auf eine gekühlte Walze auf-getragen, beispielsweise dadurch, dass die Walze in die Lösung bzw. Dispersion eintaucht. Die Lösung bzw. Dispersion gefriert zum Teil an der Walze und wird während der Rotation der Walze von der Walze in Form von sogenannten Schup-pen entfernt. Diese Schuppen werden mit einem geeigneten Fördermedium, beispielsweise einem Förderband, in gefrorenem Zustand in einen Gefriertrocknungsraum eingebracht. In diesen wird in einer bevorzugten Ausführungsform in ei-ner ersten Zone das anhaftende Lösungsmittel bzw. Dispergiermedium (im allgemeinen Wasser) durch Sublimation ent-fert, in einer anschließenden Zone kann adsorptiv gebundenes Dispergier- bzw. Lösungsmittel durch Erhöhung der Temperatur entfernt werden. Das abgetriebene Lösungs- bzw. Dispergiermittel wird zweckmäßigerweise in einer spe-ziellen Zone ausgefroren, die zwischen Gefriertrocknungsraum und der Pumpe liegt, die in dem Gefriertrocknungsraum das notwendige Vakuum erzeugt. 55
- [0035] In der ersten Zone im Gefriertrocknungsraum wird zweckmäßigerweise ein Luftdruck < 0,1 mbar eingestellt, wobei in einer bevorzugten Ausführungsform die Temperatur tiefer als -10°C ist. In dem Nachtrocknungsabschnitt kann der gleiche oder ein geringerer Druck eingestellt werden, während die Temperatur gegebenenfalls höher sein kann und in einer bevorzugten Ausführungsform bis 20°C betragen kann. 60

Beispiele

[0036] Gemäß Beispiel 2 der EP-B-0 440 957 wird eine Dispersion mit wiederkehrenden Thiopheneinheiten hergestellt und gemäß den nachstehenden Beispielen gefriergetrocknet.

Beispiel 1

[0037] Nach dem Bulk-Gefrier Trocknungsverfahren wird die Dispersion in Glaskolben eingefüllt und auf einer gekühlten Stahlplatte bei -50°C eingefroren bei einer Kühlrate von $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Die Haupttrocknung erfolgt bei einem Druck von 0,05 mbar und einer Temperatur von -20°C , die Nachtrocknung bei 0,03 mbar und $+10^{\circ}\text{C}$.

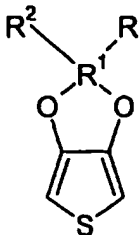
[0038] Man erhält ein voluminöses Pulver, welches in Wasser redispersierbar ist.

Beispiel 2

[0039] Die Dispersion wird in Flüssigstickstoff eingetropft. Die schockgeforenen Granulate werden auf Schälchen in einen Gefrier Trockner eingetragen. Die Trocknung erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1. Wiederum wird ein redispersierbares Pulver erhalten.

Patentansprüche

1. Redispersierbares Pulver enthaltend im Wesentlichen Polymerteilchen mit wiederkehrenden Thiopheneinheiten und mindestens einer mindestens eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen enthaltende polymeren Verbindung.
2. Pulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerteilchen mit wiederkehrenden Thiopheneinheiten erhalten werden durch Polymerisation von Thiophenen der allgemeinen Formel



in der

R^1 für einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und R und R^2 gleich oder verschieden für Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, OH , $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ oder $\text{O}-\text{Alkyl}$ mit 1-18 C-Atomen stehen.

3. Pulver nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Sulfonsäure enthaltende Verbindung Polystyrolsulfonsäure ist.

4. Verfahren zum Herstellen von redispersierbaren Pulvern gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Dispersion oder Lösung enthaltend Polymere mit wiederkehrenden Thiopheneinheiten und mindestens eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen enthaltende polymere Verbindungen gefriergetrocknet.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion oder Lösung in eine Tropfenform überführt, eingefroren und dann gefriergetrocknet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung oder Dispersion durch eine Düse zerstäubt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung oder Dispersion gepirilt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung oder Dispersion eingefroren, mechanisch zerteilt und dann gefriergetrocknet wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung oder Dispersion auf eine gekühlte Walze (Schuppenwalze) aufgetragen wird.

10. Verwendung der Pulver gemäß Anspruch 1 zur Herstellung leitfähiger Beschichtungen.

11. Verwendung der Pulver gemäß Anspruch 1 zur Herstellung leitfähiger Formmassen.

12. Verwendung der Pulver nach Anspruch 11 durch Eincompoundieren der Pulver in Formmassen, vorzugsweise aus Polycarbonat, Polyamid, Polyurethan, Polyacrylnitril oder einem Polyalkylen.